

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-230837

(43)Date of publication of application : 16.08.2002

(51)Int.Cl. G11B 7/24
G11B 7/26

(21)Application number : 2001- 021182 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.2001 (72)Inventor : KONDO SATOSHI

(54) BLUE LASER DISK (R) HAVING HARD COATING LAYER AND METHOD OF MANUFACTURING FOR THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a blue laser disk having a hard coating layer having excellent wear resistance and transparency and an excellent adhesion property to a disk substrate on the laser beam light incident surface of the disk.

SOLUTION: An inner layer consisting of the cured matter of a coating composition (A) containing a compound having ≥ 1 active energy ray curable polymerizable functional group is formed as a primer layer in common use as a cover layer and an outer layer consisting of the cured matter of a coating composition (B) containing a compound having ≥ 3 active energy ray curable polymerizable functional groups is formed on the surface of the laminated film side which is the laser beam light incident surface of the blue laser disk.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-230837

(P 2 0 0 2 - 2 3 0 8 3 7 A)

(43) 公開日 平成14年8月16日(2002.8.16)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターコード (参考)		
G11B 7/24	535	G11B 7/24	535	K	5D029
			535	G	5D121
	534		534	C	
			534	F	
7/26	531	7/26	531		
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)					

(21) 出願番号 特願2001-21182 (P 2001-21182)

(22) 出願日 平成13年1月30日(2001.1.30)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 近藤 聡

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74) 代理人 100086689

弁理士 松井 茂

Fターム(参考) 5D029 LA03 LA05 LB04 LB07 LB13
LC21

5D121 AA04 EE21 EE23 EE27 GG02

(54) 【発明の名称】 ハードコート層を有する青色レーザーディスク ((登録商標) およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ディスクのレーザー光入射面に、耐摩耗性および透明性に優れ、かつディスク基盤との密着性に優れたハードコート層を有する青色レーザーディスクおよびその製造方法の提供。

【解決手段】 青色レーザーディスクのレーザー光入射面となる積層膜側の表面に、カバー層兼プライマー層として活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を1個以上有する化合物を含む被覆組成物(A)の硬化物からなる内層を形成し、その内層の表面に活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を3個以上有する化合物を含む被覆組成物(B)の硬化物からなる外層を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ディスク基盤上に、反射膜、記録膜および誘電体膜を有する積層膜が形成され、かつ、前記積層膜側をレーザー光入射面とする青色レーザーディスクにおいて、前記積層膜の表面に活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を1個以上有する化合物を含む被覆組成物

(A)の硬化物からなる内層と、活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を3個以上有する化合物を含む被覆組成物(B)の硬化物からなる外層とからなるハードコート層が設けられていることを特徴とする青色レーザーディスク。

【請求項2】 前記被覆組成物(B)が、平均粒径200nm以下のコロイド状シリカを含む、請求項1に記載の青色レーザーディスク。

【請求項3】 前記コロイド状シリカが、加水分解性ケイ素基を有する化合物により表面修飾されている、請求項2に記載の青色レーザーディスク。

【請求項4】 前記被覆組成物(A)の硬化物層の厚さが80~120 μ mである、請求項1~3のいずれか一つに記載の青色レーザーディスク。

【請求項5】 前記被覆組成物(B)の硬化物層の厚さが0.05~10 μ mである、請求項1~4のいずれか一つに記載の青色レーザーディスク。

【請求項6】 ディスク基盤上に、反射膜、記録膜および誘電体膜を有する積層膜が形成され、かつ、前記積層膜側をレーザー光入射面とする青色レーザーディスクの製造方法において、前記積層膜の表面に活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を1個以上有する化合物を含む被覆組成物(A)の未硬化物層、部分硬化物層または硬化物層を形成し、この表面に活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を3個以上有する化合物を含む被覆組成物

(B)の未硬化物層または部分硬化物層を形成し、被覆組成物(A)の層が硬化物層である場合は被覆組成物

(B)の層を硬化させ、被覆組成物(A)の層が未硬化物層または部分硬化物層である場合は被覆組成物(A)および被覆組成物(B)の層を任意の順でまたは同時に硬化させることを特徴とする青色レーザーディスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ディスクのレーザー光入射面に、耐磨耗性および透明性に優れたハードコート層を有する青色レーザーディスクおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 大量のデータを高密度で記録可能な光記録媒体において、より高密度にデータを記録するためには、レーザー光スポットのサイズをより小さくする必要がある。このサイズを小さくする方法としては、レーザー光波長(λ)を短くする方法、またはレンズの開口数

(NA)を大きくする方法の2通りの方法が考えられる。現在用いられている光記録媒体用の半導体レーザー光の波長は、主に780~680nmであるが、さらに短波長の650nmの橙色レーザー光、および、より短波長の緑または青色レーザー光を用いる検討がなされている。特に、青色レーザー光を用いる方式としては光源の波長を400nm程度、NAを0.6以上として、より大きな記録密度を得ることが提案されている。

【0003】 しかし、光源の短波長化や対物レンズの高NA化に伴ない、光記録媒体のレーザー光入射面が光軸に対して直角より傾くチルトの許容量が小さくなり、また、光ディスクの厚みムラの許容量も小さくなるため、上記許容量を少しでも稼ぐためにレーザー光入射面のカバー層の厚さを薄くする必要がある。従来の光記録媒体のカバー層の厚さは、コンパクトディスク(CD)で1.2mm、デジタルバーサタイルディスク(DVD)で0.6mmであり、ディスク基盤自体がカバー層としての役割を果たしていた。しかし、短波長のレーザー光を用いる光記録媒体では、カバー層の厚さを0.1mm程度にする必要があるため、従来のようにディスク基盤自体をカバー層とすることができず、ディスク基盤の反射膜、記録膜などの積層膜を形成した面にカバー層が形成される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 短波長のレーザー光を用いた場合、光記録媒体のレーザー光入射面にわずかも傷や塵埃の付着があると、記録・再生を行なう際にエラーを生じやすくなること、および光記録装置の光ヘッドと光記録媒体のレーザー光入射面との間隔が0.1~0.2mm程度に接近し、場合によっては光ヘッドが光記録媒体に接触する可能性も出てくることなどから、レーザー光入射面のカバー層の表面にはより一層の耐磨耗性が求められるようになってきた。

【0005】 本発明の目的は、ディスクのレーザー光入射面に、耐磨耗性および透明性に優れ、かつディスク基盤との密着性に優れたハードコート層を有する青色レーザーディスクおよびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明の一つは、ディスク基盤上に、反射膜、記録膜および誘電体膜を有する積層膜が形成され、かつ、前記積層膜側をレーザー光入射面とする青色レーザーディスクにおいて、前記積層膜の表面に活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を1個以上有する化合物を含む被覆組成物(A)の硬化物からなる内層と、活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を3個以上有する化合物を含む被覆組成物(B)の硬化物からなる外層とからなるハードコート層が設けられていることを特徴とする青色レーザーディスクである。

10

20

30

40

50

【0007】また、本発明のもう一つは、ディスク基盤上に、反射膜、記録膜および誘電体膜を有する積層膜が形成され、かつ、前記積層膜側をレーザー光入射面とする青色レーザーディスクの製造方法において、前記積層膜の表面に活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を1個以上有する化合物を含む被覆組成物(A)の未硬化物層、部分硬化物層または硬化物層を形成し、この表面に活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を3個以上有する化合物を含む被覆組成物(B)の未硬化物層または部分硬化物層を形成し、被覆組成物(A)の層が硬化物層である場合は被覆組成物(B)の層を硬化させ、被覆組成物(A)の層が未硬化物層または部分硬化物層である場合は被覆組成物(A)および被覆組成物(B)の層を任意の順でまたは同時に硬化させることを特徴とする青色レーザーディスクの製造方法である。

【0008】本発明によれば、青色レーザーディスクのレーザー光入射面となる積層膜側の表面に、カバー層兼ブライマー層として活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を1個以上有する化合物を含む被覆組成物(A)の硬化物からなる内層を形成し、その内層の表面に活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を3個以上有する化合物を含む被覆組成物(B)の硬化物からなる外層を形成することにより、耐磨耗性および透明性に優れ、かつ基盤との密着性に優れたハードコート層を有する青色レーザーディスクを提供できる。

【0009】上記ハードコート層は、架橋密度の高い外層が相対的に柔らかいディスク基盤に直接積層されるのではなく、耐磨耗性がある程度高く硬い内層に積層されているため、ハードコート層に対して加えられた外力による外層の変位が小さくなることで傷がつきにくくなり、通常のハードコート被膜が有する表面特性以上の表面特性が得られると考えられる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明でいう青色レーザーディスクとは、波長800~380nmのレーザー光を用いるディスク形状の光記録媒体を意味する。この青色レーザーディスクは、片面に案内溝を有するディスク基盤と、その案内溝を有する面に形成された、反射膜、記録膜、誘電体膜などで構成される積層膜とを有している。そして、この積層膜を形成した面が、レーザー光入射面とされる。

【0011】本発明の青色レーザーディスクは、ディスク基盤のレーザー光入射面となる上記積層膜の表面に活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を1個以上有する化合物を含む被覆組成物(A)の硬化物からなる内層が形成され、この内層の表面に形成された活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を3個以上有する化合物を含む被覆組成物(B)の硬化物からなる外層が形成されて、これら内層および外層によってハードコート層が構成されている。すなわち、上記ハードコート層の内層は、レーザ

ー光入射面に形成されるカバー層とブライマー層を兼ねており、外層と高い密着性を有するとともに積層膜とも高い密着性を有している。

【0012】次に、上記それぞれの層について更に詳しく説明する。まず、内層を形成する被覆組成物(A)について説明する。なお、以下の説明において、アクリロイル基およびメタクリロイル基を総称して(メタ)アクリロイル基といい、(メタ)アクリロイルオキシ基、

(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレートなどの表現も同様とする。

【0013】被覆組成物(A)に含まれる活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を1個以上有する化合物(以下、活性エネルギー線硬化性成分という)のうち、活性エネルギー線によって重合しうる重合性官能基を1個有する化合物(以下、単に単官能性化合物という)としては、

(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましく、特にアクリロイル基を有する化合物が好ましい。また、その他に水酸基、エポキシ基などの官能基を有していてもよい。上記単官能性化合物としては、たとえば以下のものが挙げられる。

【0014】アルキル(メタ)アクリレート(アルキル基の炭素数は1~13)、アリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブタンジオール(メタ)アクリレート、ブトキシトリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-シアノエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、2,3-ジプロモプロピル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、

【0015】N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリ

コール(メタ)アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン(メタ)アクリレート、

【0016】モルホリン(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、スルホン酸ソーダエトキシ(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ビニルアセテート、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、モルホリノ(メタ)アクリレート、2-モルホリノエチル(メタ)アクリレート。

【0017】また、活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上有する化合物(以下、単に多官能性化合物(I)という)としては、たとえば特開平11-240103号公報の段落番号0016~0020、0023~0047に記載された化合物が挙げられる。好ましい多官能性化合物(I)としては、(メタ)アクリロイル基から選ばれる1種以上の重合性官能基を2個以上(2~50個が好ましく、より好ましくは3~30個)有する化合物が挙げられる。その中でも(メタ)アクリロイルオキシ基を2個以上有する化合物、すなわち多価アルコールなどの2個以上の水酸基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とのポリエステルが好ましい。また、上記重合性官能基以外に種々の官能基や結合を有する化合物であってもよい。特に、ウレタン結合を有する(メタ)アクリロイル基含有化合物(以下、アクリルウレタンという)と、ウレタン結合を有しない(メタ)アクリル酸エステル化合物が好ましい。

【0018】上記アクリルウレタンとしては、ペンタエリスリトールやその多量体であるポリペンタエリスリトールとポリイソシアネートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの反応生成物であるアクリルウレタンであり、かつ活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上(より好ましくは4~20個)有する多官能性化合物、または、ペンタエリスリトールやポリペンタエリスリトールの水酸基含有ポリ(メタ)アクリレートと、ポリイソシアネートとの反応生成物であるアクリルウレタンであり、かつ活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上(より好ましくは4~20個)有する多官能性化合物が挙げられる。

【0019】また、ウレタン結合を有しない(メタ)ア

クリル酸エステル化合物としては、ペンタエリスリトール系ポリ(メタ)アクリレートまたはイソシアヌレート系ポリ(メタ)アクリレートが挙げられる。なお、ペンタエリスリトール系ポリ(メタ)アクリレートとは、ペンタエリスリトールやポリペンタエリスリトールと(メタ)アクリル酸とのポリエステル(好ましくは活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を4~20個有する。)をいう。また、イソシアヌレート系ポリ(メタ)アクリレートとは、トリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレート、またはトリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレートの1モルに、1~6モルのカプロラクトンやアルキレンオキシドを付加して得られる化合物と、(メタ)アクリル酸とのポリエステル(好ましくは活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2~3個有する。)をいう。

【0020】本発明においては、上記の好ましい多官能性化合物と、他の活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上有する多官能性化合物(特に多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート)とを併用してもよい。

【0021】被覆組成物(A)に含まれる活性エネルギー線硬化性成分において、上記単官能性化合物または上記多官能性化合物(I)の割合は特に制限されない。

【0022】被覆組成物(A)には、上記の基本的成分以外に下記の溶剤や種々の機能性配合剤を含むことができる。

【0023】溶剤としては、多官能性化合物を硬化性成分とする被覆組成物に通常使用される溶剤を使用でき、たとえば炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、ケトン類、エーテル類、エステル類などが挙げられる。なお、ディスク基盤となる樹脂の種類に応じて適切な溶剤を用いることが好ましく、耐溶剤性の低い樹脂をディスク基盤に用いる場合には、低級アルコール類、セロソルブ類、エステル類、またはそれらの混合物などが好ましい。具体的には、特開平11-268196号公報の段落番号0074に記載された溶剤が挙げられる。本発明においては、エステル類、セロソルブ類、低級アルコール類が特に好ましい。

【0024】溶剤の量は、必要とする組成物の粘度、目的とする硬化物層の厚さ、乾燥条件などにより適宜変更できる。本発明において、溶剤は、被覆組成物(A)中の活性エネルギー線硬化性成分に対して質量で100倍以下、好ましくは0~5倍用いるのが好ましい。

【0025】また、被覆組成物(A)は、活性エネルギー線硬化性成分を効率よく硬化させるために、光重合開始剤を含むことが好ましい。光重合開始剤としては、公知のものを使用でき、特に入手容易な市販のものが好ましい。

【0026】光重合開始剤としては、アリールケトン系光重合開始剤(たとえば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、アルキルアミノベンゾフェノン類、ベンジル類、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、ベンジルジ

メチルケタール類、ベンゾイルベンゾエート類、 α -アシロキシムエステル類など)、含硫黄系光重合開始剤(たとえば、スルフィド類、チオキサントン類など)、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、ジアシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、その他の光重合開始剤が挙げられる。具体的には、特開平11-268196号公報の段落番号0063~0065に記載された化合物が挙げられる。本発明においては、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤が特に好ましい。光重合開始剤は、複数の種類を併用してもよく、アミン類などの光増感剤と組み合わせて使用してもよい。

【0027】被覆組成物(A)における光重合開始剤の使用量は、活性エネルギー線硬化性成分100質量部に対して0.01~20質量部が好ましく、特に0.1~15質量部が好ましい。

【0028】上記光重合開始剤以外の機能性配合剤としては、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、熱重合防止剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、顔料(有機着色顔料、無機顔料)、帯電防止剤、硬化触媒からなる群から選ばれる1種以上が挙げられる。

【0029】紫外線吸収剤としては、合成樹脂用紫外線吸収剤として使用されているベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、フェニルトリアジン系紫外線吸収剤などが好ましい。具体的には、特開平11-268196号公報の段落番号0078に記載された化合物が挙げられる。本発明においては、2-(2-ヒドロキシ-5-(2-アクリロイルオキシエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル-3-(3-ベンゾトリアゾール-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)プロピオネートなど分子内に光重合性の官能基を有するものが特に好ましい。

【0030】光安定剤としては、合成樹脂用光安定剤として使用されているヒンダードアミン系光安定剤が好ましい。具体的には、特開平11-268196号公報の段落番号0080に記載された化合物が挙げられる。本発明においては、N-メチル-4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの分子内に重合性官能基を有するものが特に好ましい。

【0031】酸化防止剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールなどのヒンダードフェノール系酸化防止剤、トリフェニルホスファイトなどのリン系酸化防止剤などが挙げられる。レベリング剤としては、シリコーン樹脂系レベリング剤、アクリル樹脂系レベリング剤などが挙げられる。

【0032】消泡剤としては、ポリジメチルシロキサンなどのシリコーン樹脂系消泡剤などが挙げられる。増粘剤としては、ポリメチルメタクリレート系ポリマー、水添ひまし油系化合物、脂肪酸アミド系化合物などが挙げ

られる。

【0033】有機着色顔料としては、縮合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料などが挙げられる。無機顔料としては、二酸化チタン、酸化コバルト、モリブデンレッド、チタンブラックなどが挙げられる。

【0034】帯電防止剤としては、ノニオン系帯電防止剤、カチオン系帯電防止剤、アニオン系帯電防止剤などが挙げられる。硬化触媒としては、酸、アルカリまたは塩類などから選ばれる硬化触媒が挙げられる。

【0035】被覆組成物(A)の硬化物からなる内層の厚さは80~120 μ mが好ましく、特に95~105 μ mが好ましい。

【0036】次に、外層を形成する被覆組成物(B)について説明する。被覆組成物(B)に含まれる活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を3個以上有する化合物(以下、多官能性化合物(II)という)としては、上記被覆組成物(A)で用いられる多官能性化合物(I)のうち、活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を3個以上有するものが挙げられる。

【0037】すなわち、好ましい多官能性化合物(II)としては、(メタ)アクリロイル基から選ばれる1種以上の重合性官能基を3個以上有する化合物が挙げられる。その中でも(メタ)アクリロイルオキシ基を3個以上有する化合物、すなわち多価アルコールなどの3個以上の水酸基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とのポリエステルが好ましい。特に、アクリルウレタンと、ウレタン結合を有しない(メタ)アクリル酸エステル化合物が好ましい。

【0038】上記アクリルウレタンとしては、ペンタエリスリトールやその多量体であるポリペンタエリスリトールとポリイソシアネートとヒドロキシアシル(メタ)アクリレートとの反応生成物であるアクリルウレタンであり、かつ活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を3個以上有する多官能性化合物、または、ペンタエリスリトールやポリペンタエリスリトールの水酸基含有ポリ(メタ)アクリレートと、ポリイソシアネートとの反応生成物であるアクリルウレタンであり、かつ活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を3個以上有する多官能性化合物が挙げられる。

【0039】また、ウレタン結合を有しない(メタ)アクリル酸エステル化合物としては、ペンタエリスリトール系ポリ(メタ)アクリレートまたはイソシアヌレート系ポリ(メタ)アクリレートが挙げられる。なお、ペンタエリスリトール系ポリ(メタ)アクリレートとは、ペンタエリスリトールやポリペンタエリスリトールと(メタ)アクリル酸とのポリエステルをいう。また、イソシアヌレート系ポリ(メタ)アクリレートとは、トリス(ヒドロキシアシル)イソシアヌレート、またはトリス(ヒドロキシアシル)イソシアヌレート1モルに、1~6モルのカプロラクトンやアルキレンオキシドを付

加して得られる付加物と、(メタ)アクリル酸とのポリエステル(活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を3個以上有する)をいう。

【0040】本発明においては、上記の好ましい多官能性化合物と、他の活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を3個以上有する多官能性化合物(特に多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート)とを併用してもよい。

【0041】また、被覆組成物(B)は、平均粒径200nm以下のコロイド状シリカを含むことが好ましい。コロイド状シリカの平均粒径は1~100nmがより好ましく、特に1~50nmが好ましい。コロイド状シリカを含むことにより、硬化物の硬度をさらに上げることができる。

【0042】さらに、上記コロイド状シリカが、加水分解性ケイ素基を有する化合物により表面修飾されたもの(以下、単に修飾コロイド状シリカという)であることが好ましい。修飾コロイド状シリカを用いることにより、被覆組成物(B)中のコロイド状シリカの分散安定性を向上させることができ、コロイド状シリカと多官能性化合物(II)との密着性向上を図ることができる。

【0043】上記修飾コロイド状シリカは、たとえば特開平11-240103号公報の段落番号0053~0078に記載された方法により得ることができる。すなわち、未修飾のコロイド状シリカに、加水分解性ケイ素基または水酸基が結合したケイ素基を有する化合物(以下、これらを修飾剤という)を接触させて、加水分解することにより得ることができる。この場合、修飾剤の加水分解物はコロイド状シリカの微粒子表面に化学的にまたは物理的に結合し、その表面を修飾すると考えられる。特にコロイド状シリカ表面には通常シラノール基が存在することから、このシラノール基が修飾剤の加水分解で生成するシラノール基と縮合して修飾剤の加水分解残基が結合した表面が生成すると考えられる。また、加水分解物自身の縮合反応が進んだものが表面に結合する場合もあると考えられる。本発明においては、修飾剤がある程度加水分解した後にコロイド状シリカ分散液に添加して修飾してもよい。なお、修飾によってコロイド状シリカ微粒子の平均粒径は実質的に変化しないか多少大きくなると考えられるが、得られる修飾コロイド状シリカの平均粒径は上記範囲であると考えられる。

【0044】修飾剤としては、たとえば特開平11-240103号公報の段落番号0058~0070に記載された化合物が挙げられる。具体的には、(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカプト基含有シラン類、エポキシ基含有シラン類、イソシアネート基含有シラン類などが挙げられる。

【0045】被覆組成物(B)におけるコロイド状シリカの量は、多官能性化合物(II)100質量部に対して、5~300質量部が好ましく、50~250質量部が特に好ましい。コロイド状シリカの量が上記範囲より

少ないと十分な表面硬度を有する硬化物が得られにくく、上記範囲より多いと硬化物に曇り(ヘーズ)が発生しやすく、また、靱性低下などの問題を生じやすくなる。

【0046】被覆組成物(B)は、上記の基本的成分のほかに、下記の溶剤や種々の機能性配合剤を含むことができる。

【0047】溶剤としては、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エーテル類、エステル類、ケトン類を使用できる。具体的には、特開平11-240103号公報段落番号0106に記載された溶媒が挙げられる。

【0048】また、上記コロイド状シリカや修飾コロイド状シリカの分散媒として用いられる、低級アルコール類、セロソルブ類なども用いることができる。具体的には、特開平11-240103号公報の段落番号0055に記載された溶媒が挙げられる。

【0049】本発明においては、製造の容易さなどの理由から、上記コロイド状シリカや修飾コロイド状シリカの分散媒と同一のものをを用いることが好ましく、具体的にはキシレン、ジブチルエーテルが好ましい。なお、溶剤は蒸発速度を調節するために、複数の種類の溶剤を混合して用いてもよい。

【0050】溶剤の使用量は、採用される塗工方法および多官能性化合物(II)の構造や平均分子量などによって異なるが、固形分濃度で0.5~80質量%となるように調製することが好ましい。

【0051】機能性配合剤としては、上記の被覆組成物(A)で説明した機能性配合剤のほか、スリッピング剤、指紋除去性賦与剤などが好ましく挙げられる。

【0052】被覆組成物(B)の硬化物からなる外層の厚さは0.05~10μmが好ましく、特に0.1~3μmが好ましい。外層の厚さが10μm超では、耐磨耗性などの表面特性の向上がそれ以上期待できないうえ、層が脆くなり、ディスクのわずかな変形によっても外層にクラックなどが生じやすくなる。また、0.05μm未満では、この外層の耐磨耗性が充分発現できないおそれがある。

【0053】次に、ディスク基盤について説明する。ディスク基盤としては、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、アモルファスポリオレフィンなどの透明樹脂またはガラスに直接案内溝を形成した基盤、上記樹脂またはガラスにフォトリソ法により案内溝を形成した基盤などが好ましく挙げられる。

【0054】また、ディスク基盤の案内溝の表面には、下記の反射膜、記録膜、誘電体膜などからなる積層膜が形成される。

【0055】反射膜の材質は、たとえば、Al、Au、Ag、Cuなどの金属、Al-Ti、Al-Crなどの合金が好ましく挙げられる。

【0056】記録膜の材質は、記録方式により異なる

が、たとえば、追記型光記録媒体ではTe、Sn、Seなどのカルコゲナイト系合金、相変化型光記録媒体ではTeOx、InSe、SnSbなどのカルコゲナイト系合金、光磁気ディスクではTbFeCo、NdDyFeCoなどの遷移金属と希土類金属との合金（単層または2層以上の交換結合膜）が好ましく挙げられる。

【0057】誘電体膜の材質としては、たとえば、Si、N、SiO₂、AlSiON、AlSiN、AlN、AlTiN、Ta₂O₅、ZnSなどが好ましく挙げられる。

【0058】図1には、本発明の一実施形態である青色レーザーディスクの断面の模式図が示されている。この青色レーザーディスク7は、ディスク基盤1の案内溝2を有する面に、反射膜、記録膜、誘電体膜などからなる積層膜3が形成され、該積層膜3の表面にカバー層とプライマー層を兼ねた被覆組成物(A)の硬化物からなる内層4と被覆組成物(B)の硬化物からなる外層5とからなるハードコート層6が形成されている。

【0059】次に、本発明の青色レーザーディスクの製造方法について説明する。ディスク基盤の案内溝を有する面に、常法により誘電体膜、記録膜、反射膜などからなる積層膜を形成する。誘電体膜、記録膜および反射膜は、スパッタリング、イオンプレーティングなどの物理蒸着法またはプラズマCVDなどの化学蒸着法により形成できる。

【0060】こうして形成した積層膜の表面に、下記の方法により被覆組成物(A)および(B)を塗工し、硬化してハードコート層を形成する。被覆組成物(A)および(B)を塗工する方法としては、特に制限されず、公知の方法を採用できる。たとえば、ディップ法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、ロールコート法、ブレードコート法、エアナイフコート法、スピコート法、スリットコート法、マイクログラビアコート法などの方法を採用できる。また、たとえば被覆組成物(A)をグラビアコートした後、被覆組成物(B)をスピコートまたはスプレーコートするといふように複数の塗工方法を組み合わせることもできる。本発明においては、生産性や表面外観の点からスピコート法が好ましく採用される。

【0061】被覆組成物(A)および(B)を硬化させる活性エネルギー線としては、特に限定されず、紫外線、電子線やその他の活性エネルギー線を使用できる。本発明においては、紫外線が好ましい。紫外線源としては、キセノンランプ、パルスキセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、タングステンランプなどを使用できる。

【0062】また、被覆組成物(A)の硬化と、被覆組成物(B)の塗工～硬化のタイミングとしては、以下の(1)～(3)のタイミングが挙げられる。

【0063】(1)被覆組成物(A)を塗工した後、充

分な量の活性エネルギー線を照射して十分に被覆組成物(A)の硬化を終了させた後、その表面に被覆組成物(B)の層を形成する。

【0064】(2)被覆組成物(A)を塗工して被覆組成物(A)の未硬化物層を形成した後、その未硬化物層の表面に被覆組成物(B)を塗工して被覆組成物(B)の未硬化物層を形成し、その後、充分な量の活性エネルギー線を照射して被覆組成物(A)、(B)の硬化を終了させる。

10 【0065】(3)被覆組成物(A)を塗工した後、指触乾燥状態になり、かつ完全硬化に至らないまでの量の活性エネルギー線（通常、約500mJ/cm²までの照射量）を照射して被覆組成物(A)の部分硬化物層を形成した後、その部分硬化物層の表面に被覆組成物(B)を塗工して被覆組成物(B)の未硬化物層を形成し、その後、完全硬化させるに充分な量の活性エネルギー線を照射して被覆組成物(A)、(B)の硬化を終了させる。

【0066】本発明においては、上記(2)または(3)のタイミングで行なうことが好ましい。このタイミングで硬化を行なうことにより、2つの硬化物層の層間密着力を上げることができる。また、被覆組成物(B)の方が被覆組成物(A)に比べて活性エネルギー線硬化性の重合性官能基1個あたりの分子量が小さく、硬化収縮も大きい傾向にあるので、被覆組成物(B)の硬化収縮にある程度追随しながら下層の被覆組成物(A)を硬化することができ、ディスクとしての応力が小さくなるため好ましい。なお、被覆組成物が溶剤を含有している場合は、塗工後、乾燥して溶剤を除去してから硬化させることが好ましい。

30 【0067】上記のようにして得られる青色レーザーディスクは、単板で用いてもよく、2枚以上を貼り合わせて用いてもよい。そして、必要に応じてハブを付け、カートリッジへ組み込めばよい。

【0068】

【実施例】以下、本発明を合成例（合成例1～11）、実施例（例1～7）、比較例（例8）に基づき説明するが、本発明はこれらに限定されない。各例においては、ディスク基盤として、光記録媒体用ポリカーボネート基盤（直径12cm、厚さ1.2mm）の片面（案内溝を有する面）に、積層膜（Alからなる反射膜層、SiNからなる第1誘電体層、TbFeCoからなる光磁気記録層、SiNからなる第2誘電体層）をスパッタ法により成膜したものをを用いた。

【0069】また、各例で得られたサンプルについての各種物性の測定および評価は以下に示す方法で行い、その結果を表1に示した（初期曇価、耐磨耗性および初期黄色度の測定用サンプルは、反射膜の形成を省いたディスク基盤を用いて作製した。）。なお、参考として通常の板ガラスについての結果も併せて表1に示した。

50 【0070】【初期曇価、耐磨耗性】JIS-R321

2における耐磨耗試験法により、2つのCS-10F磨耗輪にそれぞれ500gの重りを組み合わせ500回転させたときの曇価(ヘーズ)をヘーズメータにて測定した。曇価の測定は磨耗サイクル軌道の4カ所で行い、平均値を算出した。初期曇価は耐磨耗試験前の曇価の値(%)を、耐磨耗性は(耐磨耗試験後曇価)-(耐磨耗試験前曇価)の値(%)を示す。

【0071】[初期黄色度]スガ試験機社製カラーメータにより、サンプルの2点の黄色度(YI)の値を測定し、その平均値を求めた。

【0072】[密着性]サンプルを剃刀の刃で1mm間隔で縦横それぞれ11本の切れ目を付け、100個の基盤目を作り、市販のセロハンテープをよく密着させた後、90度手前方向に急激にはがした際の、ハードコート層が剥離せずに残存した基盤目の数(m)をm/100で表す。

【0073】[合成例1]エチルセロソルブ分散型コロイド状シリカ(シリカ含量30質量%、平均粒径11nm)100質量部に、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン5質量部と、0.1mol/Lの塩酸3.0質量部を加え、100℃にて6時間加熱・攪拌した後、室温下で12時間熟成して、メルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【0074】[合成例2]3-メルカプトプロピルトリメトキシシランの代わりに、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを用いた以外は、合成例1と同様にして、アクリルシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【0075】[合成例3]3-メルカプトプロピルトリメトキシシランの代わりに、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランを用いた以外は、合成例1と同様にして、アミノシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【0076】[合成例4]3-メルカプトプロピルトリメトキシシランの代わりに、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いた以外は、合成例1と同様にして、エポキシシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【0077】[合成例5]攪拌機を装着した500mLの4つ口フラスコに、N-ビニルピロリドン50g、ブチルアクリレート50g、2官能ウレタンアクリレート(新中村化学社製、商品名「UA5201」)100g、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド5.0gを加え、常温で1時間攪拌して、塗工液1を得た。

【0078】[合成例6]攪拌機を装着した500mLの4つ口フラスコに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート100g、2-メチル-1-{4-(メチルチオ)フェニル}-2-モルホリノプロパン-1-オン1.5g、およびレベリング剤(ビック・ケミー社製、

商品名「BYK306」)200mgを、200gの酢酸ブチルに溶解させ、さらに常温で1時間攪拌して、塗工液2を得た。

【0079】[合成例7]攪拌機を装着した100mLの4つ口フラスコに、30.0gの上記メルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液と、28.5gの上記塗工液2を加え、室温で15分攪拌して、塗工液3を得た。

【0080】[合成例8]合成例7において、メルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液の代わりに、上記アクリルシラン修飾コロイド状シリカ分散液を用いた以外は合成例7と同様にして、塗工液4を得た。

【0081】[合成例9]合成例7において、メルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液の代わりに、上記アミノシラン修飾コロイド状シリカ分散液を用いた以外は合成例7と同様にして、塗工液5を得た。

【0082】[合成例10]合成例7において、メルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液の代わりに、上記エポキシシラン修飾コロイド状シリカ分散液を用いた以外は合成例7と同様にして、塗工液6を得た。

【0083】[合成例11]攪拌機を装着した500mLの4つ口フラスコに、2官能ウレタンアクリレート(新中村化学社製、商品名「UA5201」)100g、2-メチル-1-{4-(メチルチオ)フェニル}-2-モルホリノプロパン-1-オン1.5g、およびレベリング剤(ビック・ケミー社製、商品名「BYK306」)200mgを、200gの酢酸ブチルに溶解させ、さらに常温で1時間攪拌して、塗工液7を得た。

【0084】[例1]ディスク基盤の積層膜の表面にスピンコート法により、塗工液1を塗工(厚さ100μm)して、これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて300mJ/cm²(波長300~390nm領域の紫外線積算エネルギー量、以下同じ)の紫外線を照射し、膜厚100μmの部分硬化物層を形成した。

【0085】次に、この表面にさらに塗工液2をスピンコート法により塗工(ウェット厚さ3μm)して、80℃の熱風循環オープン中で10分間保持して溶剤を除去した後、空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて1500mJ/cm²の紫外線を照射し、膜厚1.0μmの硬化物層を形成した。こうしてディスク基盤のレーザー光入射面に総膜厚101.0μmのハードコート層を形成したサンプルを得た。

【0086】[例2]例1において、塗工液1を塗工した後の工程を以下のように変更した以外は、例1と同様にしてサンプルを得た。

【0087】すなわち、ディスク基盤の積層膜の表面に塗工液1を塗工した後、空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて1500mJ/cm²の紫外線を照射し、膜厚100μmの硬化物層を形成した。そして、この表面に塗工液2をスピンコート法により塗工(ウェット厚さ3μ

m)して、80℃の熱風循環オープン中で10分間保持して溶剤を除去した後、空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて1500mJ/cm²の紫外線を照射して、膜厚1.0μmの硬化物層を形成した。こうしてディスク基盤のレーザー光入射面に総膜厚101.0μmのハードコート層を形成したサンプルを得た。

【0088】【例3】例1において、塗工液1を塗工した後の工程を以下のように変更した以外は、例1と同様にしてサンプルを得た。

【0089】すなわち、塗工液1を塗工した後、紫外線を照射せずに、膜厚100μmの未硬化物層を形成した。そして、この表面に塗工液2をスピコート法により塗工(ウェット厚さ3μm)して、80℃の熱風循環オープン中で10分間保持して溶剤を除去した後、空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて1500mJ/cm²の紫外線を照射し、膜厚1.0μmの硬化物層を形成した。こうしてディスク基盤のレーザー光入射面に総膜厚101.0μmのハードコート層を形成したサンプルを得た。

得た。

【0090】【例4】例1において、塗工液2の代わりに塗工液3を用いた以外は例1と同様にしてサンプルを得た。

【0091】【例5】例1において、塗工液2の代わりに塗工液4を用いた以外は例1と同様にしてサンプルを得た。

【0092】【例6】例1において、塗工液2の代わりに塗工液5を用いた以外は例1と同様にしてサンプルを得た。

【0093】【例7】例1において、塗工液2の代わりに塗工液6を用いた以外は例1と同様にしてサンプルを得た。

【0094】【例8】例1において、塗工液2の代わりに塗工液7を用いた以外は例1と同様にしてサンプルを得た。

【0095】

【表1】

	初期曇価 (%)	黄色度	耐摩耗性	密着性
例1	0.5	0.6	4.6	100/100
例2	0.4	0.7	1.9	100/100
例3	0.5	0.5	2.5	100/100
例4	0.5	0.5	2.7	100/100
例5	0.6	0.8	2.6	100/100
例6	0.5	0.9	2.2	100/100
例7	0.5	0.7	27.0	100/100
例8	0.5	0.6	32.0	100/100
板ガラス	0.5	0.3	0.6	—

【0096】

【発明の効果】本発明によれば、ディスクのレーザー光入射面に高い耐摩耗性および透明性を有し、かつディスク基盤との密着性に優れたハードコート層を有する青色レーザーディスクおよびその製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例である青色レーザーディスクの断面を表す模式図である。

【符号の説明】

1. ディスク基盤
2. 案内溝
3. 積層膜
4. 内層
5. 外層
6. ハードコート層
7. 青色レーザーディスク

【図1】

